

อ่อนลมี กมลอินทร์ : การสังเคราะห์และศึกษาอิน-ซิฟด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของลิเทียมเหล็กซิลิเกตเซรามิกสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

(SYNTHESIS AND IN-SITU X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY OF LITHIUM IRON SILICATE CERAMICS FOR LI-ION BATTERIES) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก, 132 หน้า.

สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต ( $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ) เป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งสำหรับวัสดุทำขั้วไฟฟ้าบวกของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนรุ่นใหม่ เนื่องจากมีความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง (ความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎีเท่ากับ  $330 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) มีค่าโวลต์เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน วัสดุนี้มีราคาไม่แพงและมีลักษณะที่เสถียรทางความร้อนสูง ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุ  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  ด้วยวิธี hydrothermal synthesis, sol-gel method และ solid-state reactions พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ให้สมบัติเคมีไฟฟ้าดีกว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์จากวิธี hydrothermal synthesis หรือ solid-state reactions ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method สามารถให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะได้ถึง  $205 \text{ mAh.g}^{-1}$  ในระหว่างการชาร์จรอบแรก โครงสร้างผลึกวิเคราะห์อย่างละเอียดโดยใช้วิธี Rietveld พบว่าตัวอย่างมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ  $P2_1$  โดยตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ใช้เทคนิคอิน-ซิฟสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กระหว่างการเปลี่ยนเฟสในขณะการทำงานที่สมบูรณ์ทางเคมีไฟฟ้า ผลที่ได้พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กจาก  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  ที่ 3.29 V และ  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+/4+}$  ที่ 4.48 V ในระหว่างกระบวนการชาร์จ บ่งบอกว่าลิเทียมไอออนต่อสูตรหนึ่งหน่วยนี้สามารถถูกดึงออกไปจากโครงสร้างได้มากกว่า 1 ตัว ทำให้สถานะออกซิเดชันของเหล็กนี้จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจาก 2+ ไปสู่สถานะที่มีออกซิเดชันสูงกว่าในระหว่างกระบวนการชาร์จ เป็นสิ่งที่เชื่อถือได้สำหรับการชาร์จที่ให้ความจุไฟฟ้าสูงในวัสดุนี้

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก  
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนักศึกษา  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ONLAMEE KAMON-IN : SYNTHESIS AND IN-SITU X-RAY

ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY OF LITHIUM IRON SILICATE

CERAMICS FOR LI-ION BATTERIES. THESIS ADVISOR : ASSOC.

PROF. SUTHAM SRILOMSAK, Ph.D., 132 PP.

Li-ION BATTERIES/Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/XANES/EXAFS/ELECTROCHEMICAL  
PROPERTIES

Lithium iron silicate (Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>) is a potential candidate for use as a cathode material for next generation Li-ion batteries. This is due to its high specific capacity (theoretical capacity of 320 mAh.g<sup>-1</sup>), proper voltage value, inexpensive raw materials, and high thermal stability. In this work, Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C materials were synthesized via hydrothermal synthesis, a sol-gel method and solid-state reactions. It was found that samples synthesized using a sol-gel method at 650°C possessed better electrochemical properties than samples made via either hydrothermal synthesis or solid-state reaction. The sol-gel sample delivered up to 205 mAh.g<sup>-1</sup> specific capacity during the first charge cycle. Crystal structure refinements using the Rietveld method showed that the sample has a monoclinic structure with *P2<sub>1</sub>* space group. In-situ X-ray absorption spectroscopy was done on the sol-gel sample to study the oxidation state of Fe during phase transformation while electrochemically cycling. The results showed that the oxidation state of Fe changes from Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> at 3.29 V and Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>3+/4+</sup> at 4.48 V during charging. This indicates that more than one Li-ion per unit formula can be extracted from this structure. This continuous increase in the Fe oxidation state

from 2+ to higher valences during the charging process is responsible for the high charge capacity observed in this material.



School of Ceramic Engineering

Academic Year 2013

Student's Signature \_\_\_\_\_

Advisor's Signature \_\_\_\_\_

Co-Advisor's Signature \_\_\_\_\_

Co-Advisor's Signature \_\_\_\_\_

Co-Advisor's Signature \_\_\_\_\_